

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотруду., НТУ «ХПІ»,
А.П. ОДИНЦОВА, бакалавр, НТУ «ХПІ»,
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРОВНЫХ СВЕТЛООКРАШЕННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В статті повідомляється про розробку покривних світлозабарвлених склоемалей для нанесення їх за порошковою електростатичною технологією POESTA. Досліджено їх фізико-хімічні, електричні та плавкісні властивості. Встановлено техніко-експлуатаційні та естетико-декоративні характеристики готових покриттів.

В статье сообщается о разработке покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для нанесения их по порошковой электростатической технологии POESTA. Исследованы их физико-химические, электрические и плавкостные свойства. Установлены технико-эксплуатационные и эстетико-декоративные характеристики готовых покрытий.

The article reports about the development of cover a light-colored enamel for applying them on electrostatic powder technology POESTA. Their physic-chemical, electrical and facibilitical properties are studied. The technical-operational and aesthetic and decorative characteristics of the finished coating are established.

Введение. В настоящее время в связи с нарастающей конкуренцией среди производителей различной бытовой техники, в частности эмалированных газовых и электрических плит, во многих странах мира большое внимание уделяется усовершенствованию технологий их производства и повышению уровня эксплуатационных, технологических и декоративных характеристик готовых стеклоэмалевых покрытий.

Цель данной работы заключалась в разработке составов покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для их нанесения по энергоресурсосберегающей порошковой электростатической технологии, получившей международное название POESTA (Powder Electrostatic Application), на стальные детали бытовой техники, в частности на детали газовых и электрических плит и архитектурно-строительные элементы.

На сегодняшний день в Украине эмалирование бытовых газовых и электрических плит по технологии POESTA проводится на предприятиях ОАО

«Грета» (Дружковский завод газовой аппаратуры) и ОАО «ДЗГиЭБА» (Донецкий завод газовой и электрической аппаратуры, ПАО «Норд»), которые применяют покровные стеклоэмали импортного производства. Это вызвано отсутствием в Украине специальных марок стеклоэмалевых фритт, предназначенных для нанесения их по порошковой электростатической технологии.

POESTA – энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники и оборудования: газовых и электроплит, микроволновых печей, баков водонагревателей, пластин теплообменников, архитектурно-строительных элементов и др. [1].

Преимущества технологии POESTA по сравнению с традиционной шликерной:

- практическая безотходность – полная рекуперация стеклоэмалевых порошков;
- уменьшение энергозатрат на 40 % за счет сокращения количества технологических операций;
- автоматизация производственных процессов;
- уменьшение в 2 – 3 раза производственных площадей;
- уменьшение брака готовых изделий с 7 до 1 – 2 %;
- высокий уровень экологичности процесса – отсутствие сточных вод.

Основные проблемы, которые возникают при реализации этой технологии и объясняют отказ многих предприятий от перехода к ней, заключаются в значительных затратах на специальное помольное оборудование для производства тонкодисперсных порошков с гидрофобными капсулянтами, сложные автоматизированные линии, применение фритт и порошков специальных составов [2, 3].

Требования к стеклоэмалевым фриттам, тонкодисперсным порошкам для технологии POESTA и покровным светлоокрашенным покрытиям из них:

- высокие значения собственного удельного электросопротивления порошка $\rho \geq 10^8$ Ом·м, что обусловлено особенностями технологии POESTA;
- легкоплавкость фритт – температура обжига покрытия $T = 820 - 830$ °С;
- химическая стойкость (класс А) и термостойкость покрытий – согласно ГОСТ 10798-90, EN 14483-1-9, ISO 28706-2 [4, 5];
- сочетание по плавкостным характеристикам и значениям поверхностного натяжения с грунтовой эмалью;

- постоянство заданных цветовых характеристик готовых покрытий.

Методика исследований. В соответствии с задачами нашей работы было выбрано следующее направление исследований:

- выбор фритт-аналогов известных составов и установление их физико-химических характеристик;
- разработка состава стекломатрицы-основы для синтеза светлоокрашенных покровных стеклоэмалей со значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^8$ Ом·м и $T_{\text{обжига}} = 820 - 830$ °С;
- выбор механизма окрашивания стеклоэмалевых покрытий, полученных по порошковой электростатической технологии;
- разработка составов окрашивающих комплексов для получения стеклоэмалевых покрытий, соответствующих показателям Международной классификации цветов RAL 1002, 1034 и 8024;
- получение по технологии POESTA экспериментальных составов покровных стеклоэмалей заданных цветов;
- исследование электрических свойств экспериментальных стеклоэмалевых порошков и плавкостных характеристик стеклофритт;
- выбор марки грунтовой эмали для получения двухслойного покрытия грунт + экспериментальная покровная стеклоэмаль по режиму 2С/2F;
- оценка качества и эксплуатационных свойств полученных экспериментальных покрытий.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В качестве фритт-аналогов были выбраны покровные стеклоэмали отечественного производства ЭСП-117 (белого цвета) и ЭСП-140 (кремового), которые используют для эмалирования посудных изделий по традиционной шликерной технологии, а также импортные фритты для технологии POESTA: R1525 производства фирм «ЕмоFrite» (Словения) и ЕК180102 «Mefrit» (Чехия), составы которых неизвестны, так как являются коммерческой тайной. Из этих фритт были изготовлены тонкодисперсные порошки путем измельчения в фарфоровой ступке до прохождения через сито 063. Установление электрических свойств тонкодисперсных порошков фритт-аналогов проводилось в режиме нагрева-охлаждения 20 – 300 – 20 °С.

Электросопротивление составов R1525 и ЕК180102 находится в пределах $\rho = 10^9 - 10^{10}$ Ом·м, а ЭСП-140, покрытие из которого характеризуется требуемым цветовым оттенком, наименьшим значением $\rho = 1,35 \cdot 10^8$ Ом·м. Установлено, что в качестве основы целесообразно выбрать фритту ЭСП-117,

которая характеризуется значениями собственного удельного электросопротивления $\rho = 9,3 \cdot 10^9$ Ом·м.

Исследованы плавкостные свойства фритт-аналогов. Полное растекание эмалевого расплава ЭСП-117 происходит уже при 800 °С, о чем свидетельствует график зависимости угла смачивания от температуры. Температура обжига покрытий ЭСП-117 составляет 820 – 830 °С.

На основе выбранной фритты-основы были разработаны экспериментальные составы покровных стеклоэмалевых эмалей: ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3.

В экспериментальные фритты ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 вводили окрашивающие комплексы сложных составов с целью получения покрытий с различными цветовыми характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав экспериментальных составов

Компонент	Содержание, масс. %		
	ЭП-1	ЭП-2	ЭП-3
SiO ₂	40,9	41,6	39,0
B ₂ O ₃	16,0	16,0	15,0
Al ₂ O ₃	6,0	6,0	5,0
TiO ₂	16,5	16,5	15,0
Na ₂ O + K ₂ O	14,0-17,0	14,0-17,0	14,0-17,0
P ₂ O ₅	2,6	2,6	2,0
Окрашивающий комплекс Cr ₂ O ₃ +MnO ₂ +Fe ₂ O ₃ +CoO	1,0	0,3	12,0
F ₂ [*]	7,0	7,0	7,0
всего	107,0	107,0	107,0

* – сверх 100 %.

Компоненты шихты вводили следующими сырьевыми материалами: песок, борная кислота, технический глинозем, рутиловый концентрат, натриевая селитра, сода, калиевая селитра, триполифосфат натрия, бихромат калия, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃.

Учитывая особенности порошковой электростатической технологии, окрашивание достигалось не введением пигментов на стадии приготовления шликеров, а применением ионного механизма окрашивания в процессе плавки стеклоэмалей. Разработаны окрашивающие комплексы, в состав которых входят оксиды и соли металлов переменной валентности K₂Cr₂O₇, Cr₂O₃,

MnO_2 и Fe_2O_3 с целью получения покрытий желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002, 1034 и 8024.

Плавку экспериментальных стеклоэмалевых фритт проводили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбидокремневыми нагревателями с максимальной температурой варки $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и изотермической выдержкой 20 – 30 минут. Готовый расплав гранулировали в воду и сушили полученную фритту при температуре 100 – $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Тонкодисперсные порошки определенными порциями готовили в лабораторных шаровых мельницах. Помол проводили в течение 70 мин., с последующим добавлением смеси ГКЖ и катализатора, после чего помол продолжали продолжительностью 5 мин. Готовый тонкодисперсный порошок просеивали через сито 063.

По установленным в режиме нагрев-охлаждение 20 – 300 – $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ значениям собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных порошков экспериментальных фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 сделан вывод о соответствии полученных стеклоэмалей требованиям технологии POESTA. Значения собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 до нагрева в среднем составляют $10^6\text{ Ом}\cdot\text{м}$, а после нагрева до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и охлаждению до комнатной температуры – повышаются до $10^{11}\text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Были исследованы плавкостные характеристики экспериментальных составов фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 (табл. 2).

Таблица 2

Свойства и характеристики экспериментальных составов

Состав	Цветовые характеристики готового покрытия	Соответствие RAL	Свойства экспериментальных составов		
			ρ , Ом·м (после нагрева)	Температура при $\Theta = 20^{\circ}$ (Θ – угол смачивания), $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{обжига}}$ покрытия, $^{\circ}\text{C}$
ЭП-1	желто-бежевый	1002	$11,3 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830
ЭП-2	персиковый	1034	$1,25 \cdot 10^{11}$	800	820 – 830
ЭП-3	коричневый	8024	$2,187 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830

Интервалы плавкости этих составов находятся в пределах T_n от 580 до $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ и T_k от 770 до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смачивающая способность показывает полное

растекание расплавов экспериментальных стеклоэмалей на стальной подложке при температуре 800 – 820 °С.

Экспериментальные покрытия получали на образцах тонколистовой малоуглеродистой стали ЕК-2, толщиной 0,7 мм, с предварительно нанесенной грунтовой эмалью.

Режим обжига – 820 – 830 °С в течение 4 минут. Были получены покрытия желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002, 1034 и 8024.

Выводы.

Разработана фритта-основа для синтеза легкоплавких покровных стеклоэмалей, обладающими высокими значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^{10}$ Ом·м и $T_{\text{обжига}}$ готовых покрытий 820 – 830 °С. Обоснован выбор ионного механизма окрашивания стеклофритт для РОЕСТА. Разработан окрашивающий комплекс, позволяющий регулировать цвета готовых стеклоэмалевых покрытий путем изменения содержания красящих компонентов – оксидов и солей металлов переменной валентности $K_2Cr_2O_7, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3$.

Установлено оптимальное сочетание экспериментальных покровных эмалей с разработанным ранее на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей грунтом DM-59 с температурой обжига 830 – 840 °С.

Полученные экспериментальные покрытия с $T_{\text{обжига}} = 820 – 830$ °С и заданными цветовыми характеристиками отвечают всем эксплуатационным и декоративным требованиям, которые предъявляются для архитектурно-строительных панелей и деталей бытовых газовых и электрических плит.

Список литературы: 1. Шалыгина О.В. Проблемы получения покровных светлоокрашенных эмалей для технологии РОЕСТА / О.В. Шалыгина, А.П. Одинцова // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 14-17 березня 2011 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2011. – С. 254. 2. Петцольд А. Эмаль и эмалирование: справ. изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 3. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983. – 432с. 4. Плиты газовые бытовые. Межгосударственный стандарт: ГОСТ 10798-90. – [Введен 1994-01-07]. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 35 с. 5. Quality requirements of European enamel authority. – [2-nd ed.]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p.

Поступила в редколлегию 28.10.11